Vergleichende Untersuchungen über Metallkomplexe des 4-Oxybenzthiazols und über Ammine mit Thiazol und Thiazolderivaten

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

ERICH SCHMID

aus Riehen

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.
1942

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vergleichende Untersuchungen über Metallkomplexe des 4-Oxybenzthiazols und über Ammine mit Thiazol und Thiazolderivaten

---

Verkürzte Fassung der

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

ERICH SCHMID

aus Riehen

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie. A. G.
1942

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Erlenmeyer* und Dr. *P. Ruggli.*

Basel, den 27. Januar 1941.

Prof. Dr. *W. Kuhn*
Dekan.

Herrn *Erich Schmid* wurde von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 27. Januar 1941 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 27. Januar 1941 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

Vergleichende Untersuchungen über Metallkomplexe des 4-Oxybenzthiazols und über Ammine mit Thiazol und Thiazolderivaten

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im chemischen Institut (anorganische Abteilung) der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Band XXII, Seite 698, Band XXIV, Seite 869, 1159, Jahr 1939 und 1941.

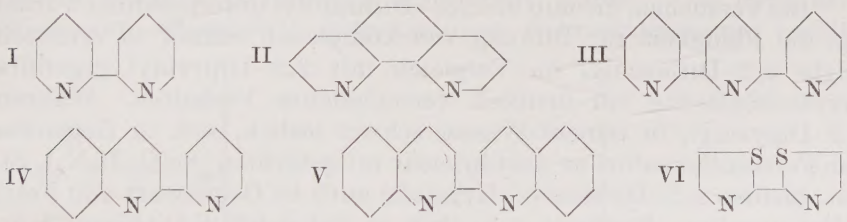
Über isostere und strukturähnliche Verbindungen XI. Darstellung und Eigenschaften des 2,2′-Dithiazolyl.

In vorangegangenen Mitteilungen[1]) hatten wir einserseits experimentelles Material für vergleichende Untersuchungen an Derivaten des isosteren Verbindungspaares Pyridin-Thiazol beigebracht und uns anderseits auf Grund der Austauschreaktionen von Pyridin- und Thiazolderivaten in Deuteriumoxyd[2]) mit der „aromatischen" Struktur des Thiazols beschäftigt.

Um für eine solche Diskussion ein möglichst umfangreiches Material zur Verfügung zu haben, war es wünschenswert, zu weiteren Verbindungen der Pyridin-Reihe mit charakteristischen Eigenschaften die entsprechenden isosteren Thiazolverbindungen herzustellen und zu untersuchen.

Ein Derivat des Pyridins mit besonders auffallenden Eigenschaften ist sicher das 2,2′-Dipyridyl (I). Von *F. Blau*[3]) wurde gefunden, dass diese Verbindung mit einer Reihe von Metallsalzen sehr stabile Komplexverbindungen zu bilden vermag. Charakteristisch und analytisch verwertbar ist das mit Ferro-Ionen entstehende, dunkelrot gefärbte komplexe Kation $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]^{\cdot\cdot}$.

Die Fähigkeit, solche komplexen Ionen zu bilden, kommt auch noch den ähnlich gebauten Verbindungen α,α'-Phenanthrolin (II)[4]) und 2,2′,2″-Tripyridyl (III)[5]) zu.



Hingegen geben überraschenderweise 2-(2-Pyridyl)-chinolin (IV) und 2-(2-Chinolyl)-chinolin (V)[6]) mit Ferro-Ionen keine entsprechenden

[1]) *H. Erlenmeyer* und *H. v. Meyenburg*, Helv. **20**, 204 (1937); *H. Erlenmeyer, A. Epprecht* und *H. v. Meyenburg*, Helv. **20**, 310, 514 (1937); *H. Erlenmeyer, H. Ueberwasser* und *H. M. Weber*, Helv. **21**, 710 (1938); *H. Erlenmeyer* und *H. Ueberwasser*, Helv. **21**, 1695 (1938).

[2]) *H. Erlenmeyer* und *H. M. Weber*, Helv. **21**, 1863 (1938); *H. Erlenmeyer, H. M. Weber* und *P. Wiessmer*, Helv. **21**, 1017 (1938).

[3]) M. **19**, 647 (1898). [4]) Siehe *F. Blau*, loc. cit.

[5]) *G. T. Morgan* und *F. H. Burstall*, Soc. **1932**, 20. Die Autoren erwähnen ein isomeres 2, 2′, x″-Tripyridyl, das gleichfalls gefärbte Komplexsalze gibt.

[6]) *A. P. Smirnoff*, Helv. **4**, 802 (1921).

Reaktionen. Von verschiedenen Autoren[1]) wurde bereits dieses unterschiedliche Verhalten zur Diskussion über die Struktureigentümlichkeiten dieser beiden Gruppen von Verbindungen benutzt.

In diesem Zusammenhang erschien es daher von besonderem Interesse, die Eigenschaften des dem 2,2′-Dipyridyl entsprechenden 2,2′-Dithiazolyl (VI) kennen zu lernen.

Die Synthese dieser Verbindung gelang ausgehend von 2-Aminothiazol über das von *P. Schatzmann*[2]) beschriebene 2-Bromthiazol. In Anlehnung an die Vorschrift von *P. Wibaut* und *J. Overhoff*[3]) für die Herstellung von 2,2′-Dipyridyl wurden 2 g 2-Bromthiazol in 10 cm³ p-Cymol gelöst, mit 4 g Naturkupfer C versetzt und während 2 Stunden auf 170—180° erwärmt, wobei für eine gute Verteilung des Kupferpulvers während der Reaktion zu sorgen ist. Aus dem Reaktionsprodukt wird nach dem Ansäuern das Lösungsmittel p-Cymol und anschliessend aus alkalischer Lösung das gebildete 2,2′-Dithiazolyl durch Destillation mit Wasserdampf abgetrennt. Das durch ausgeschiedenes Dithiazolyl getrübte Destillat wird mit Äther behandelt und aus der getrockneten ätherischen Lösung nach der Entfernung des Äthers 2,2′-Dithiazolyl in weissen Krystallen erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther lassen sich lange, weisse Krystallnadeln vom Smp. 102,5° gewinnen.

2,274 mg Subst. gaben 0,332 cm³ N_2 (20°, 742 mm)
$C_6H_4N_2S_2$ Ber. N 16,66 Gef. N 16,61%

2,2′-Dithiazolyl ist leicht löslich in Äther und Äthylalkohol, sehr schwer löslich in Wasser. 100 g Wasser von Zimmertemperatur lösen 500 mg Dipyridyl[4]) und nur 117 mg Dithiazolyl.

Bei Versuchen, die nun mit 2,2′-Dithiazolyl unternommen wurden, um die Fähigkeit zur Bildung von komplexen Salzen zu ermitteln, zeigte 2,2′-Dithiazolyl im Vergleich mit 2,2′-Dipyridyl gegenüber Ferrosulfatlösung ein deutlich verschiedenes Verhalten. Während 2,2′-Dipyridyl, in reinem Wasser schwer löslich, sich in Gegenwart von Ferrosulfat sofort zu dem intensiv rot gefärbten $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]SO_4$ löst, bleiben 2,2′-Dithiazolyl-Krystalle auch in Gegenwart von Ferrosulfat ungelöst. Erwärmt man aber, so löst sich 2,2′-Dithiazolyl, und gleichzeitig tritt mit steigender Temperatur eine rotgelbe Färbung auf. Beim Abkühlen verschwindet jedoch diese Färbung wieder, und krystallisiertes Dithiazolyl vom Smp. 102,5° scheidet sich unverändert wieder aus[5]). Das gleiche Reaktionsbild wurde auch beobachtet beim Vereinigen einer Fe‴-freien[6]) frisch reduzierten, schwach schwefel-

[1]) *A. P. Smirnoff*, loc. cit. und *F. Feigl*: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., S. 97.

[2]) A. **261**, 12. [3]) R. **47**, 761 (1928). [4]) Siehe *F. Blau*, loc. cit., S. 650.

[5]) Die Gegenwart von Br′, Cl′, Cr_2O_7'' ist ohne Einfluss.

[6]) Geprüft mit Kaliumrhodanid. $FeCl_3$-Lösung gibt mit Dithiazolyl keine sichtbare Reaktion.

sauren Lösung von *Mohr*'schem Salz mit 2,2′-Dithiazolyl. In einem mit einem Bunsenventil verschlossenen Λ Rohr wurde durch Neigen Lösung und Reagenz in Wasserstoffatmosphäre vereinigt und auf diese Weise das Mitwirken von Ferriverbindungen an dem Farbphänomen ausgeschlossen. Die zu beobachtende Temperaturabhängigkeit der Färbung ist deutlich auch für geringe Temperaturunterschiede feststellbar. Das beschriebene Verhalten lässt sich wohl durch die geringe Beständigkeit des komplexen Ions erklären. Das im Gleichgewicht

$$[Fe(C_6H_4N_2S_2)_3]SO_4 \rightleftarrows FeSO_4 + 3\,C_6H_4N_2S_2$$

vorhandene freie Dithiazolyl wird bei einer Temperaturerniedrigung durch Abscheidung der schwer löslichen Krystalle aus dem Gleichgewicht entfernt. Für 2,2′-Dipyridyl liegt sowohl das entsprechende Dissoziationsgleichgewicht als auch das heterogene Gleichgewicht Dipyridyl gelöst ⇄ fest günstiger.

2,2′-Dithiazolyl ist eine viel schwächere Base als 2,2′-Dipyridyl, wie aus den folgenden Messungen hervorgeht.

2,2′-Dipyridyl: Lösung 0,0394 g in 10 cm³ Äthylalkohol und 15 cm³ Wasser. Eine Mischung von 5 cm³ einer Salzsäure ($p_H = 2{,}40$) mit 5 cm³ der Dipyridyllösung zeigt p_H 4,22, woraus sich eine Hydrolysenkonstante[1]) von $9{,}2 \times 10^{-5}$ ergibt.

2,2′-Dithiazolyl: Lösung 0,0435 g in 10 cm³ Äthylalkohol und 15 cm³ Wasser. Eine Mischung von 5 cm³ einer Salzsäure ($p_H = 2{,}40$) mit 5 cm³ der Dithiazolyllösung zeigt p_H 3,11, woraus sich eine Hydrolysenkonstante von $1{,}75 \times 10^{-3}$ ergibt.

Interessant war noch die Frage, ob das Verbindungspaar 2,2′-Dithiazolyl–2,2′-Dipyridyl Mischkrystalle zu bilden vermag, wie das zum Beispiel von *H. Erlenmeyer* und *H. Ueberwasser*[2]) für das Paar o-Oxybenzthiazol–o-Oxychinolin festgestellt wurde. Das nach der Methode von *Rheinbold*[3]) aufgenommene Schmelzdiagramm ergibt

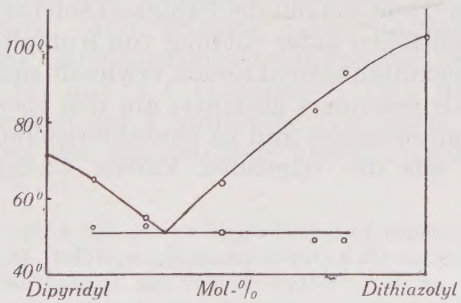


Fig. 1.

keine Anzeichen für Mischkrystallbildung, sondern zeigt deutlich das Vorhandensein eines Eutektikums an.

[1]) Siehe *J. N. Pring*, Faraday **19**, 705 (1924).
[2]) Helv. **21**, 1696 (1938).
[3]) J. pr. [2] **111**, 242 (1925); **112**, 187 (1926); **113**, 199, 348 (1926).

A. Kobalt(II)-ammine mit Thiazol.

Tabelle 1.

α $CoCl_2 \cdot 2$ (Thiaz)	rotviolett	α $CoCl_2 \cdot 2$ (Py)	violett
β $CoCl_2 \cdot 2$ (Thiaz)	blauviolett	β $CoCl_2 \cdot 2$ (Py)	dunkelblau
$CoCl_2 \cdot 4$ (Thiaz)	hellviolett	$CoCl_2 \cdot 4$ (Py)	rotviolett
$Co(CNS)_2 \cdot 4$ (Thiaz)	hellrot	$Co(CNS)_2 \cdot 4$ (Py)	hellrot

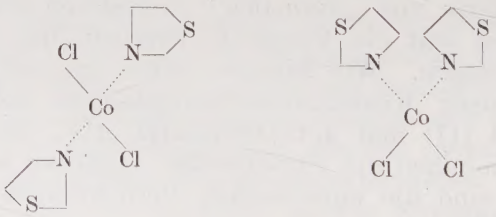
Di-thiazol-kobalt(II)-chlorid: $CoCl_2 \cdot 2$ (Thiaz).

Vergleichverbindung der Pyridinreihe[1]): 2 Mol Pyridin geben mit 1 Mol $CoCl_2$ zwei in Farbe und Eigenschaften verschiedene Formen einer Verbindung $CoCl_2 \cdot 2$ Py. Die violette α-Form ist stabil, während die blaue β-Form sich mit der Zeit in die α-Form verwandelt.

Versetzt man 0,1 g $CoCl_2$ wasserfrei, in absolutem Alkohol gelöst, mit 0,17 g Thiazol (2 Mol) und erwärmt, so erhält man beim Abkühlen eine Abscheidung rotvioletter Krystalle, die sich aus Alkohol umkrystallisieren lassen und für die die Analyse die Formel $CoCl_2 \cdot 2$ (Thiaz) ergibt.

4,380; 5,004 mg Subst. gaben 0,372; 0,428 cm³ N_2 (27°, 741 mm; 26°, 741 mm)
$(C_3H_3NS)_2CoCl_2$ Ber. N 9,33 Gef. N 9,55; 9,3%

Die Verbindung beginnt bei 172° zu sintern und entspricht der oben erwähnten stabilen α-Form des $CoCl_2 \cdot 2$(Py). Kocht man die rotvioletten Krystalle von $CoCl_2 \cdot 2$(Thiaz) in Chloroform, so erhält man aus der blauen Lösung die Abscheidung von blauvioletten Krystallen einer β-Form. Nach einiger Zeit verwandeln sich die getrockneten blauvioletten Krystalle wieder in die rotvioletten Krystalle der α-Form. Nach *A. Hantzsch* handelt es sich bei diesen Formen um cis-trans-Isomere, so dass für die beschriebenen Verbindungen folgende Formeln zu diskutieren wären.



Tetra-thiazol-kobalt(II)-chlorid: $CoCl_2 \cdot 4$(Thiaz).

Vergleichsverbindung der Pyridinreihe[2]): Aus $CoCl_2$ und Pyridin im Überschuss bilden sich rotviolette Krystalle von der Zusammensetzung $CoCl_2 \cdot 4$ (Py).

0,1 g $CoCl_2$ in wenig absolutem Alkohol gelöst, werden mit 0,5 g Thiazol versetzt und die Lösung erwärmt. Beim Abkühlen der Lösung erfolgt eine Abscheidung von hellvioletten Krystallen. Die mit Benzol gewaschenen Krystalle wurden zwischen Filtrierpapier getrocknet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $CoCl_2 \cdot 4$(Thiaz).

[1]) *A. Hantzsch*, Z. anorg. Ch. **159**, 299 (1926); *F. Reitzenstein*, A. **282**, 273 (1894).
[2]) *F. Reitzenstein*, loc. cit. S. 275.

5,016; 4,073 mg Subst. gaben 0,546; 0,444 cm³ N_2 (25°, 733 mm; 23°, 733 mm)
$(C_3H_3NS)_4CoCl_2$ Ber. N 11,91 Gef. N 12,02; 12,12%

Die Pyridinverbindung $CoCl_2 \cdot 4(Py)$ besitzt deutlich einen mehr roten Farbton.

Tetra-thiazol-kobalt(II)-rhodanid: $Co(CNS)_2 \cdot 4(Thiaz)$.

Vergleichsverbindung der Pyridinreihe[1]): Die Verbindung $Co(CNS)_2 \cdot 4(Py)$ wird aus $Co(CNS)_2$ mit Pyridin in hellroten Krystallen erhalten.

Gibt man zu einer amylalkoholischen Lösung von Kobalt(II)-rhodanid unter Rühren Thiazol in geringem Überschuss, so fällt ein hellrotes schwer lösliches Salz aus. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol lässt sich die Verbindung reinigen. Nach der Analyse kommt der Verbindung die Formel $Co(CNS)_2 \cdot 4(Thiaz)$ zu.

3,065; 3,668 mg Subst. gaben 0,442; 0,533 cm³ N_2 (21°, 739 mm; 20°, 739 mm)
$(C_3H_3NS)_4 \cdot Co(CNS)_2$ Ber. N 16,31 Gef. N 16,28; 16,46%

B. Ammine mit 4,4′-Dithiazolyl und 2,2′-Dithiazolyl.

Von den Derivaten des Pyridins bildet besonders 2,2′-Dipyridyl eine Reihe von interessanten Komplexverbindungen, von denen das Komplex-ion $[Fe(Dipy)_3]^{\cdot\cdot}$ analytisch zum Nachweis von $Fe^{\cdot\cdot}$ benutzt wird[2]). Die Beobachtung, dass 4,4′-Dithiazolyl sowie 2,2′-Dithiazolyl mit $Fe^{\cdot\cdot}$ Komplexe anderer Zusammensetzung liefert, wurde bereits erwähnt. Weitere Komplexverbindungen mit diesen Dithiazolylen werden im folgenden beschrieben.

1. Nickel(II)- und Kupfer(II)-ammine.

Tabelle 2.

$[Ni(4,4'\text{-Dithiaz})_3]Cl_2 \cdot 6\frac{1}{2}\ H_2O$ pfirsichblütenfarbig	$[Ni(2,2'\text{-Dipy})_3]Cl_2 \cdot 6\frac{1}{2}\ H_2O$ rot
$NiCl_2(2,2'\text{-Dithiaz}) \cdot 4\ H_2O$ hellgrün	—
$CuSO_4 \cdot (4,4'\text{-Dithiaz}) \cdot 2\ H_2O$ hellblau	$CuSO_4(2,2'\text{-Dipy}) \cdot 2\ H_2O$ hellblau
$CuSO_4 \cdot (4,4'\text{-Dithiaz})_2 \cdot 5\ H_2O$ blaugrün	—

Tri(4,4′-dithiazolyl)-nickel(II)-chlorid:
$[Ni(4,4'\text{-Dithiaz})_3]Cl_2 \cdot 6\frac{1}{2}\ H_2O$.

Vergleichsverbindung der Dipyridylreihe[3]): Mit $NiCl_2$ und Dipyridyl erhält man ein dunkelrotes Salz von der Formel $[Ni(2,2'\text{-Dipy})_3]Cl_2 \cdot 6\frac{1}{2}\ H_2O$.

Eine Lösung von 160 mg $NiCl_2 \cdot 6\ H_2O$ in 10 cm³ Wasser wird mit einer Lösung von 260 mg 4,4′-Dithiazolyl in 30 cm³ Aceton versetzt. Der entstehende pfirsichblütenfarbige Niederschlag wird abgetrennt und mit Aceton gewaschen. Die Analyse ergab die Formel $[Ni(C_6H_4N_2S_2)_3]Cl_2 \cdot 6\frac{1}{2}\ H_2O$.

[1]) *F. Reitzenstein*, Z. anorg. Ch. **32**, 304 (1902).

[2]) Siehe *F. Feigl*: „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen", 3. Auflage (1938), S. 95 und 228.

[3]) *G. T. Morgan* und *F. Burstall*, Soc. **1931**, 2213.

4,395; 4,750 mg Subst. gaben 0,446; 0,491 cm³ N_2 (20°, 719 mm; 21°, 719 mm)
159,6 mg Subst. gaben 62,1 mg $Ni(C_8H_{14}O_4N_4)$
10,74; 11,990 mg Subst. gaben 4,330; 4,770 mg AgCl

$[(Ni(C_6H_4N_2S_2)_3]Cl_2 \cdot 6\frac{1}{2} H_2O$	Ber. N 11,19	Ni 7,81	Cl 9,45%
	Gef. „ 11,18; 11,35	„ 7,91	„ 9,97; 9,84%

Die entsprechende Di-pyridylverbindung besitzt einen dunkleren Farbton.

2,2′-Dithiazolyl-nickel(II)-chlorid: $NiCl_2(2,2'\text{-Dithiaz}) \cdot 4 H_2O$.

Ein entsprechender Ansatz mit 2,2′-Dithiazolyl und Nickel(II)-chlorid ergab keinen Niederschlag. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels hinterbleibt eine zähflüssige Masse, aus der sich nach der Entfernung von überschüssigem Dithiazolyl mit Benzol hellgrüne Krystalle gewinnen liessen. Nach der Analyse hat die Verbindung die Formel $NiCl_2(2,2'\text{-Dithiaz}) \cdot 4 H_2O$.

4,900; 4,010 mg Subst. gaben 0,348; 0,289 cm³ N_2 (23°, 721 mm; 23°, 721 mm)
9,620; 10,330 mg Subst. gaben 1,540; 1,670 mg Ni

$NiCl_2(C_6H_4N_2S_2) \cdot 4 H_2O$	Ber. N 7,57	Ni 15,86%
	Gef. „ 7,70; 7,76	„ 16,01; 16,17%

Die Versuchsergebnisse zeigen einmal, dass Nickel(II) im Gegensatz zum Eisen(II) mit 4,4′-Dithiazolyl die dem 2,2′-Dipyridylkomplex entsprechende Verbindung mit der Koordinationszahl 6 liefert. Hingegen ergibt Nickel(II) mit 2,2′-Dithiazolyl eine Verbindung, in der nur eine Molekel 2,2′-Dithiazolyl koordinativ gebunden wird.

4,4′-Dithiazolyl-kupfer(II)-sulfat: $CuSO_4 \cdot (4,4'\text{-Dithiaz}) \cdot 2 H_2O$.

Vergleichsverbindungen der Dipyridylreihe[1]): Aus $CuSO_4$-Lösungen mit Dipyridyl lassen sich, je nach der zugefügten Menge, die Salze gewinnen $CuSO_4(2,2'\text{-Dipy}) \cdot 2 H_2O$ und $CuSO_4(2,2'\text{-Dipy})_2$, beide in Form hellblauer Krystalle.

Man löst 40 mg $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ in 5 cm³ Wasser, sowie 28 mg 4,4′-Dithiazolyl in wenig Aceton und mischt die beiden Lösungen. Durch vorsichtigen Zusatz von Aceton wird eine Abscheidung von hellblauen Krystallen erzeugt. Mit Aceton gewaschen und aus Wasser umkrystallisiert, besitzt die Verbindung auf Grund der Analyse die Formel $CuSO_4 \cdot (4,4'\text{-Dithiaz}) \cdot 2 H_2O$.

2,975; 3,339 mg Subst. gaben 0,205; 0,231 cm³ N_2 (19,5°, 740 mm; 18°, 740 mm)
4,733; 3,908 mg Subst. gaben 1,057; 0,883 mg CuO

$(C_6H_4N_2S_2) \cdot CuSO_4 \cdot 2 H_2O$	Ber. N 7,93	Cu 18,04%
	Gef. „ 7,83; 7,90	„ 18,05; 17,84%

Di-(4,4′-dithiazolyl)-kupfer(II)-sulfat: $CuSO_4 \cdot (4,4'\text{-Dithiaz})_2 \cdot 5 H_2O$.

Man löst 40 mg $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ in 10 cm³ Wasser und 60 mg 4,4′-Dithiazolyl in wenig Aceton, mischt die Lösungen und fällt mit

[1]) *F. Blau*, M. **19**, 684 (1898).

Aceton vorsichtig blaugrüne Krystalle aus, die noch mit Aceton gewaschen werden.

4,457 mg Subst. gaben 0,372 cm³ N_2 (16,5°, 735 mm)
5,396 mg Subst. gaben 0,744 mg CuO
$(C_6H_4N_2S_2)_2 \cdot CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ Ber. N 9,56 Cu 10,85%
Gef. „ 9,52 „ 11,01%

2. Platin(II)-ammine mit 4,4′-Dithiazolyl.

Tabelle 3.

$PtCl_2$(4,4′-Dithiaz) hellgelb	$PtCl_2$(2,2′-Dipy) gelb → rot
[Pt en (4,4′-Dithiaz)]$Cl_2 \cdot H_2O$ weiss	[Pt en (2,2′-Dipy)]$Cl_2 \cdot 2\,H_2O$ hellgelb
[Pt en (4,4′-Dithiaz)]J_2 weiss	[Pt en (2,2′-Dipy)]$J_2 \cdot H_2O$ gelb
[Pt(4,4′-Dithiaz)$\cdot NH_3J$]J gelb	[Pt(2,2′-Dipy)$\cdot NH_3J$]$J \cdot H_2O$ orange
[Pt(4,4′-Dithiaz)$_2$]$Cl_2 \cdot 2\,H_2O$ gelb	[Pt(2,2′-Dipy)$_2$]Cl_2 (nur in Lösung bekannt)
[Pt(4,4′-Dithiaz)$_2$]J_2 gelb → orange	[Pt(2,2′-Dipy)$_2$]$J_2 \cdot 2\,H_2O$ gelb → rot → schwarz

4,4′-Dithiazolyl-platin(II)-chlorid: $PtCl_2 \cdot$ (4,4′-Dithiaz).

Vergleichsverbindung der Dipyridylreihe[1]): $K_2[PtCl_4]$ in mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst, wird mit Dipyridyl in Aceton durch Erwärmen zur Reaktion gebracht. $PtCl_2$(2,2′-Dipy) scheidet sich in gelben Krystallen ab.

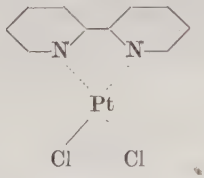
1 g Kaliumtetrachloroplatinat(II), $K_2[PtCl_4]$, wird in 125 g Wasser, mit 5 cm³ 2-n. Salzsäure angesäuert, gelöst. Man fügt 0,45 g 4,4′-Dithiazolyl in 15 cm³ Aceton hinzu und erhitzt die Lösung auf dem Wasserbad, wobei sich ein schwer lösliches hellgelbes Salz abzuscheiden beginnt. Wird das Erhitzen so lange fortgesetzt, bis die überstehende Lösung farblos geworden ist, so erhält man in guter Ausbeute hellgelbe Krystalle, die in kaltem Wasser und organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. — Das Vergleichspräparat der Dipyridylreihe ist in Wasser leichter löslich. — Die Analyse ergab für die Dithiazolylverbindung die Formel $PtCl_2 \cdot$ (4,4′-Dithiaz).

4,274 mg Subst. gaben 0,233 cm³ N_2 (16°, 735 mm)
8,075; 4,913 mg Subst. gaben 3,625; 2,199 mg Pt
$PtCl_2(C_6H_4N_2S_2)$ Ber. N 6,45 Pt 44,93%
Gef. „ 6,23 „ 44,89; 44,76%

Die Verbindung der Dipyridylreihe, $PtCl_2 \cdot$ (2,2′-Dipy), beansprucht besonderes Interesse, indem sie die Eigenschaft besitzt, in zwei isomeren Formen aufzutreten, ohne dass es bisher möglich war, die Natur dieser Isomerie zu deuten. Eine cis-trans-Isomerie, wie

[1]) *G. T. Morgan* und *F. Burstall*, Soc. **1934**, 965; siehe auch *H. J. Emeléus* und *J. Anderson:* „Ergebnisse und Probleme der anorganischen Chemie" (1940), S. 111.

beim $CoCl_2 \cdot 2(Py)$, kommt hier, wo durch 2,2′-Dipyridyl die Struktur durch die Chelatgruppen festgelegt ist, nicht in Frage. Wie *Anderson* festgestellt hat



gibt das dem Dipyridyl so ähnliche o-Phenanthrolin diese anormale isomere Form nicht[1]).

Versuche zur Darstellung einer isomeren Form des $PtCl_2 \cdot$(4,4′-Dithiaz).

Vergleichsverbindung der Dipyridylreihe[2]): Die rote Form des $PtCl_2$(2,2′-Dipy) konnte auf zweierlei Weise erhalten werden. Einmal lässt sich die gelbe Form durch Erwärmen in Pyridin und Einengen der Lösung bei ca. 90° bis zur beginnenden Krystallisation in die rote Form umwandeln. Sodann ergibt [Pt en (4,4′-Dipy)]Cl_2, in wenig konz. Salzsäure erhitzt, die Krystalle der roten Form.

Weder nach dem ersten Verfahren liessen sich die gelben Krystalle von $PtCl_2$(4,4′-Dithiaz) verwandeln, noch konnte ausgehend von [Pt en (4,4′-Dithiaz)]$Cl_2 \cdot H_2O$, dessen Darstellung weiter unten beschrieben wird, eine anders gefärbte Verbindung erhalten werden.

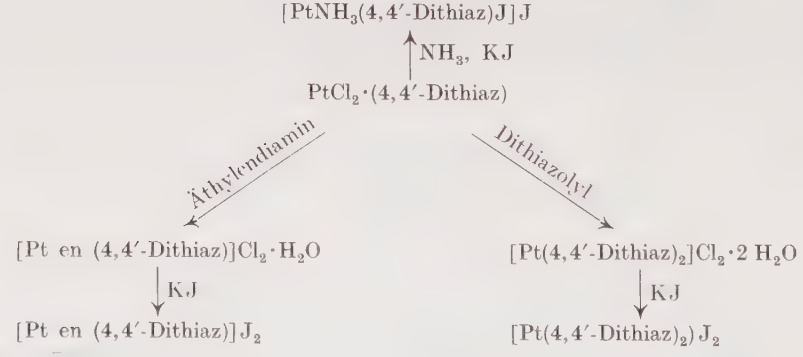
Bei mehreren Versuchen, in denen [Pt en (4,4′-Dithiaz)]Cl_2 in konz. HCl gekocht wurde, bildeten sich jedesmal gelbe $PtCl_2$(4,4′-Dithiaz)-Krystalle, ohne dass sich daneben ein anderes Produkt zeigte. Die gelben Krystalle analysiert ergaben:

4,125 mg Subst. gaben 1,840 mg Pt

$PtCl_2(C_6H_4N_2S_2)$ Ber. Pt 44,93 Gef. Pt 44,61%

Die für diesen Versuch benötigte Verbindung [Pt en (4,4′-Dithiaz)]Cl_2 konnte aus $PtCl_2$(4,4′-Dithiaz) und Äthylendiamin gewonnen werden. Auch noch einige andere Derivate dieser Verbindung wurden hergestellt, deren Zusammenhang mit $PtCl_2$(4,4′-Dithiaz) aus der Tabelle 4 zu ersehen ist.

Tabelle 4.



[1]) *H. J. Emeléus* und *J. Anderson*, loc. cit. S. 112.

[2]) *G. T. Morgan* und *F. Burstall*, Soc. **1934**, 965; siehe auch *H. J. Emeléus* und *J. Anderson:* „Ergebnisse und Probleme der anorganischen Chemie" (1940), S. 111.

4,4′-Dithiazolyl-äthylendiamin-platin(II)-chlorid:

[Pt en (4,4′-Dithiaz)]$Cl_2 \cdot H_2O$

Vergleichsverbindung der Dipyridylreihe[1]): Man erhitzt $PtCl_2$(2,2′-Dipy) in wässriger Lösung mit Äthylendiamin, engt die Lösung ein und erhält beim Abkühlen das gelbe leicht lösliche [Pt en (2,2′-Dipy)]$Cl_2 \cdot 2\,H_2O$.

Versucht man durch Kochen von $PtCl_2$(4,4′-Dithiaz) in einer wässrigen Lösung von Äthylendiamin den Komplex aufzubauen, so erhält man nur Zersetzungsprodukte. Die Verbindung wurde aber gewonnen, indem 150 mg $PtCl_2$(4,4′-Dithiaz) und 300 mg Äthylendiamin-chlorhydrat in 35 cm³ Wasser in der Wärme mit 50 mg Silberoxyd versetzt und unter Rückfluss 3 Stunden gekocht wurden. Nach der Filtration wurde das Filtrat stark eingeengt; beim Abkühlen scheiden sich lange weisse Nadeln ab. Die Analyse der Verbindung ergab die Formel [Pt en (4,4′-Dithiaz)]$Cl_2 \cdot H_2O$.

3,954 mg Subst. gaben 0,365 cm³ N_2 (17°, 743 mm)
4,951; 3,538; 4,132 mg Subst. gaben 1,898; 1,356; 1,576 mg Pt
$Pt(C_8H_{12}N_4S_2)Cl_2 \cdot H_2O$ Ber. N 10,94 Pt 38,09%
Gef. „ 10,60 „ 38,34; 38,33; 38,14%

4,4′-Dithiazolyl-äthylendiamin-platin(II)-jodid:

[Pt en (4,4′-Dithiaz)]J_2

Vergleichsverbindung der Dipyridylreihe: Aus [Pt en (2,2′-Dipy)]Cl_2 lässt sich durch Umsatz in wässriger Lösung mit Kaliumjodid direkt das [Pt en (2,2′-Dipy)]$J_2 \cdot H_2O$ gewinnen.

Aus der wässrigen Lösung des [Pt en (4,4′-Dithiaz)]Cl_2 lässt sich mit Kaliumjodid direkt das [Pt en (4,4′-Dithiaz)]J_2 in weissen Nadeln fällen, die in Wasser schwer löslich sind.

5,860 mg Subst. gaben 0,426 cm³ N_2 (16°, 742 mm)
1,485 mg Subst. gaben 0,430 mg Pt
$Pt(C_8H_{12}N_4S_2)J_2$ Ber. N 8,27 Pt 28,80%
Gef. „ 8,38 „ 28,96%

Jodo-4,4′-dithiazolyl-ammin-platin(II)-jodid:

[Pt(4,4′-Dithiaz) $NH_3 \cdot J$]J

Vergleichsverbindung der Dipyridylreihe[1]): [Pt(2,2′-Dipy)NH_3J]$\cdot H_2O$ erhält man über [Pt 2 (NH_3)·(2,2′-Dipy)]J_2 durch Erhitzen in wässriger Lösung in Form von orange-roten Krystallen.

130 mg $PtCl_2 \cdot$ (4,4′-Dithiaz) und 70 mg Ammoniumchlorid in 20 cm³ Wasser werden mit 70 mg Silberoxyd versetzt und 2¼ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Man filtriert und fügt zum hellgelben Filtrat Kaliumjodidlösung; von einer etwaigen Trübung wird abfiltriert, nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad fallen hellgelbe Krystalle aus.

3,782; 2,738 mg Subst. gaben 0,220; 0,159 cm³ N_2 (17°, 743 mm; 17°, 741 mm)
3,295; 3,319 mg Subst. gaben 1,012; 1,016 mg Pt
$Pt(C_6H_7N_3S_2J)J$ Ber. N 6,65 Pt 30,76%
Gef. „ 6,69; 6,66 „ 30,71; 30,61%

[1]) *G. T. Morgan* und *F. Burstall*, Soc. **1934**, 965; siehe auch *H. J. Emeléus* und *J. Anderson:* „Ergebnisse und Probleme der anorganischen Chemie“ (1940), S. 111.

Di-(4,4′-dithiazolyl)-platin(II)-chlorid:

$[Pt(4,4'\text{-Dithiaz})_2]Cl_2 \cdot 2\,H_2O$

Vergleichsverbindung der Dipyridylreihe[1]: $[Pt(2,2'\text{-Dipy})_2]Cl_2$ ist nur in Lösung bekannt.

150 mg $PtCl_2(4,4'\text{-Dithiaz})$ werden mit 150 mg 4,4′-Dithiazolyl in 35 cm³ Wasser während 2 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, bis sich fast alles $PtCl_2(4,4'\text{-Dithiaz})$ gelöst hat. Man filtriert und engt die Lösung stark ein. Beim Abkühlen scheiden sich lange blassgelbe Nadeln von $[Pt(4,4'\text{-Dithiaz})_2]Cl_2 \cdot 2\,H_2O$ ab, die in Wasser leicht löslich sind.

2,975; 3,265 mg Subst. gaben 0,238; 0,257 cm³ N_2 (23°, 720 mm; 21°, 721 mm)
2,556; 3,009 mg Subst. gaben 0,775; 0,922 mg Pt

$Pt(C_6H_4N_2S_2)_2Cl_2 \cdot 2\,H_2O$	Ber. N 8,78	Pt 30,56%
	Gef. „ 8,72; 8,68	„ 30,32; 30,64%

Di-(4,4′-dithiazolyl-platin(II)-jodid:

$[Pt(4,4'\text{-Dithiaz})_2]J_2$

Die Verbindung $[Pt(2,2'\text{-Dipy})_2]J_2$ lässt sich den Angaben von *G. T. Morgan* und *F. Burstall* folgend bei der Bildung in Form von gelben Krystallen erhalten, die sich aber in der Lösung sehr bald in eine rote Modifikation umwandeln. Aus dieser bildete sich beim Erwärmen eine dritte schwarze Modifikation. Die entsprechende Verbindung der 4,4′-Dithiazolylreihe konnte in einer gelben und einer orangen Form erhalten werden.

Vergleichsverbindung der Dipyridylreihe[1]: Man erhitzt $(PtCl_2(2,2'\text{-Dipy})$ mit 2,2′-Dipyridyl in Wasser, engt die Lösung ein und filtriert. Jetzt versetzt man die Lösung mit Kaliumjodid und erhält so das gelbe schwer lösliche $[Pt(2,2'\text{-Dipy})_2]J_2$, aus dem sich in wässriger Lösung bald eine rote Modifikation bildet. Bei leichtem Erwärmen wird sodann die schwarze Form erhalten.

Versetzt man die wässrige Lösung von $[Pt(4,4'\text{-Dithiaz})_2]Cl_2$ mit Kaliumjodidlösung, so erhält man einen hellgelben Niederschlag von $[Pt(4,4'\text{-Dithiaz})_2]J_2$. Lässt man diesen Niederschlag 2 Tage in wässriger Lösung stehen, so bildet sich eine orange gefärbte Modifikation des $[Pt(4,4'\text{-Dithiaz})_2]J_2$.

5,520; 4,925; 2,940 mg Subst. gaben 0,353; 0,319; 0,194 cm³ N_2 (14,5°, 737 mm; 22°, 720 mm; 24°, 720 mm)
9,020 mg Subst. gaben 2,230 mg Pt

$Pt(C_6H_4N_2S_2)_2J_2$	Ber. N 7,13	Pt 24,84%
	Gef. „ 7,36; 7,08; 7,16	„ 24,72%

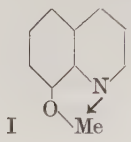
[1]) *G. T. Morgan* und *F. Burstall*, Soc. **1934**, 965; siehe auch *H. J. Emeléus* und *J. Anderson:* „Ergebnisse und Probleme der anorganischen Chemie“ (1940), S. 111.

Über eine analytische Verwendung des 4-Oxy-benzthiazols.

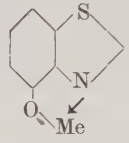
Von *H. Erlenmeyer* und *H. Ueberwasser* wurde das dem 8-Oxychinolin entsprechende isostere Benzthiazolderivat: 4-Oxy-benzthiazol hergestellt und in seinen Eigenschaften untersucht[1]). Besonders interessant waren Untersuchungen über die Fähigkeit dieser Verbindung, schwerlösliche Metallkomplexe zu bilden. 8-Oxychinolin findet ja in der neueren Zeit wegen der Schwerlöslichkeit einiger

[1]) Helv. **21**, 1695 (1938).

Metalloxychinolate in der analytischen Chemie ausgiebige Verwendung[1]). Die ersten vergleichenden Versuche ergaben, dass man mit 4-Oxy-benzthiazol die den schwerlöslichen Metallkomplexen des 8-Oxychinolins von der Formel I entsprechenden Metall-oxy-benz-



I



II

thiazolate von der Formel II erhalten kann. Die Löslichkeit der 4-Oxy-benzthiazolate ist z. B. beim Kupfer(II)-, Zink- und Nickelsalz so gering, dass eine quantitative Abscheidung dieser Ionen möglich ist. Hingegen ist das Aluminium- und Magnesiumsalz leichter löslich, so dass mit 4-Oxy-benzthiazol keine vollständige Fällung erfolgt.

8-Oxychinolin bildet nun aber noch einen anderen Typus von schwerlöslichen Metallkomplexen mit den Ionen $TiO^{\cdot\cdot}$, $V_2O_7^{\prime\prime\prime\prime}$, $MoO_4^{\prime\prime}$, $WO_4^{\prime\prime}$. Die aus solchen Salzlösungen mit Oxychinolin zu fällenden schwerlöslichen Niederschläge haben nach der Literatur die Formeln $TiO(C_9H_6ON)_2 \cdot 2\,H_2O$, $V_2O_3(C_9H_6ON)_4$, $MoO_2(C_9H_6ON)_2$ und $WO_2(C_9H_6ON)_2$. Über den koordinativen Aufbau dieser Verbindungen ist nichts Sicheres bekannt.

Es war nun sehr interessant festzustellen, dass 4-Oxy-benzthiazol entsprechende schwerlösliche Salze mit diesen Ionen nicht bildet, womit gegenüber dem 8-Oxychinolin die Möglichkeit gegeben ist, 4-Oxy-benzthiazol zur direkten Bestimmung von einigen Elementen der sogenannten Oxychinolingruppe in Gegenwart von $TiO^{\cdot\cdot}$, $V_2O_7^{\prime\prime\prime\prime}$, $MoO_4^{\prime\prime}$, $WO_4^{\prime\prime}$ zu verwenden.

Im folgenden bringen wir in Beispielen die Bestimmung von Nickel und von Zink, beides typische Elemente der Oxychinolingruppe, in Gegenwart der angeführten Ionen. Es zeigte sich, dass bei einfacher Arbeitsweise analytisch verwertbare Resultate zu erhalten sind. Die Bestimmung der abgeschiedenen und durch Filtration isolierten Oxy-benzthiazolate erfolgte nach der Auflösung des Niederschlags in Salzsäure durch bromometrische Titration, wobei 4-Oxy-benzthiazol in 4-Oxy-5,7-dibrom-benzthiazol übergeführt wird.

I. Bestimmungen von Nickel.

Die benutzte 0,25-n. Nickelsulfatlösung wurde durch Auflösen von 3,511 g $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ = $^1/_{80}$ Mol zu 100 cm³ Lösung hergestellt. 2 cm³ dieser Lösung enthalten 14,67 mg $Ni^{\cdot\cdot}$.

[1]) *R. Berg*, „Die analytische Verwendung von o-Oxychinolin", 2. Auflage (1938).

1. Bestimmung von $Ni^{\cdot\cdot}$ in Gegenwart von $TiO^{\cdot\cdot}$.

2,00 cm³ der obigen Nickelsulfatlösung (14,67 mg $Ni^{\cdot\cdot}$) wurden mit 1 cm³ einer 0,25-m. Lösung von Kalium-dioxalo-oxo-titanat(IV) $K_2[TiO(C_2O_4)_2]$ (16,3 mg $TiO^{\cdot\cdot}$) versetzt.

Für die Fällungen wird zu einer solchen Lösung 1 g Ammoniumchlorid und 1 cm³ 2-n. Ammoniumhydroxydlösung gegeben und sodann durch tropfenweisen Zusatz von 2,4 cm³ einer 4-proz. Lösung von 4-Oxy-benzthiazol in Methanol das Oxy-benzthiazolat ausgefällt. Anschliessend erwärmt man während 10 Minuten auf dem Wasserbade und entfernt durch vorsichtiges Evakuieren Reste des Methanols aus der Lösung. Nach einer Stunde wird filtriert und der Niederschlag mit 3 cm³ Wasser gewaschen. Hat man nur einen geringen Überschuss an Oxy-benzthiazol genommen, so kann der Niederschlag sogleich weiter verarbeitet werden, sonst trocknet man ihn gut und wäscht so lange mit Benzol, bis kein Reagens mehr in der Waschflüssigkeit nachzuweisen ist. Zur Titration wird der Niederschlag in warmer 2-n. Salzsäure gelöst. Nach Zusatz von Kaliumbromid wird mit 0,1-n. $KBrO_3$-Lösung titriert.

Für das vorliegende Beispiel ergab sich ein Verbrauch von 19,98 cm³ 0,1-n. $KBrO_3$-Lösung. $Ni^{\cdot\cdot}$ Ber. 14,67 mg, Gef. 14,66 mg, Fehler −0,07%.

2. Bestimmung von $Ni^{\cdot\cdot}$ in Gegenwart von V_2O_7''''.

2,00 cm³ der erwähnten 0,25-n. Nickelsulfatlösung (14,67 mg $Ni^{\cdot\cdot}$) wurden mit 2 cm³ einer 0,017-m. Ammoniumvanadatlösung (3,5 mg V_2O_7'''') versetzt. Zusätze und weitere Operationen erfolgten wie im vorstehenden Beispiel. Die Titration des in Salzsäure gelösten Niederschlags ergab nach Zusatz von Kaliumbromid einen Verbrauch von 19,99 cm³ 0,1-n. $KBrO_3$-Lösung.

$Ni^{\cdot\cdot}$ Ber. 14,67 mg, Gef. 14,66 mg, Fehler −0,07%.

3. Bestimmung von $Ni^{\cdot\cdot}$ in Gegenwart von MoO_4''.

2,00 cm³ der 0,25-n. Nickelsulfatlösung (14,67 mg $Ni^{\cdot\cdot}$) wurden mit 1 cm³ einer 0,03-m. Ammoniummolybdatlösung (33,4 mg MoO_4'') versetzt und in gleicher Weise wie bisher die Fällung des $Ni^{\cdot\cdot}$ als Oxy-benzthiazolat vorgenommen. Bei der Titration wurde nach Zusatz von Kaliumbromid ein Verbrauch von 19,93 cm³ 0,1-n. $KBrO_3$ gefunden.

$Ni^{\cdot\cdot}$ Ber. 14,67 mg, Gef. 14,62 mg, Fehler −0,3%

4. Bestimmung von $Ni^{\cdot\cdot}$ in Gegenwart von WO_4''.

2,00 cm³ der 0,25-n. Nickelsulfatlösung (14,67 mg $Ni^{\cdot\cdot}$) wurden mit 1 cm³ einer 0,11-m. Natriumwolframatlösung (26,9 mg WO_4'') versetzt. Die Fällung des $Ni^{\cdot\cdot}$ erfolgte in gleicher Weise wie bei den bisherigen Beispielen. Die Titration ergab nach Zusatz von Kaliumbromid einen Verbrauch von 20,01 cm³ 0,1-n. $KBrO_3$-Lösung.

$Ni^{\cdot\cdot}$ Ber. 14,67 mg, Gef. 14,68 mg, Fehler +0,07%